PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07C 67/36, 69/33

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/29300

A1

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum: 26. September 1996 (26.09.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/01123

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. März 1996 (15.03.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 10 324.6

22. März 1995 (22.03.95)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANGGUTH, Ernst [DE/DE]; Am Friedhof 3, D-67281 Kirchheim (DE). SCHNEIDER, Regina [DE/DE]; Raiffeisenstrasse 22, D-67136 Fußgönheim (DE). LIPPERT, Ferdinand [DE/DE]; Wellsring 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). HÖHN, Arthur [DE/DE]; Oberer Waldweg 17, D-67281 Kirchheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, SG, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

- (54) Title: METHOD OF PRODUCING 3-PENTENIC ACID ESTERS BY CARBONYLATION OF ALKOXYBUTENES
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 3-PENTENSÄUREESTERN DURCH CARBONYLIERUNG VON ALKOXYBUTENEN

(57) Abstract

The invention concerns the production of 3-pentenic acid esters by carbonylation of alkoxybutenes in the presence of a catalyst and a solvent at high temperature and pressure: at least one C₁-C₁₀ alkoxybutene, in which the alkoxy group is in the allyl position relative to the double bond, is converted with carbon monoxide at a temperature in the 60-140 °C range and a carbon monoxide partial pressure in the 3-30 MPa range, in the presence of a palladium-based catalyst.

(57) Zusammenfassung

Herstellung von 3-Pentensäureestern durch Carbonylierung von Alkoxybutenen in Gegenwart eines Katalysators und eines Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, indem man mindestens ein C₁-C₁₀-Alkoxybuten, in dem die Alkoxygruppe in Allylstellung zur Doppelbindung steht, mit Kohlenstoffmonoxid bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 140 °C und einem Kohlenstoffmonoxid-Partialdruck im Bereich von 3 bis 30 MPa in Gegenwart eines Katalysators auf der Basis von Palladium umsetzt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
ΑŪ	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neusceland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Ruminien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
a	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litanen	TD	Tschad
CS	Tachechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tachechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	77	Trinidad und Tobago
DK	Dânemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ.	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

WO 96/29300 PCT/EP96/01123

Verfahren zur Herstellung von 3-Pentensäureestern durch Carbonylierung von Alkoxybutenen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Pentensäureestern durch Carbonylierung von Alkoxybutenen in Gegenwart eines Katalysators und eines Lösungsmittels bei 10 erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck.

Aus EP-A 301 450 und EP-A 351 616 sind Verfahren zur Herstellung von Pentensäurealkylestern durch Umsetzen von Butadien mit Kohlenstoffmonoxid und Alkoholen in Gegenwart von Cobaltcarbonylkomplexen und tertiären Stickstoffbasen bekannt. Dabei werden hohe Drücke von 120 bis 700 bar benötigt und es bilden sich Mischungen aus 2-, 3- und 4-Pentensäureestern.

GB-A 1 110 405 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Pen-20 tenestern durch Carbonylierung von Butadien in Gegenwart eines Alkohols mit Platin-, Palladium- und/oder Nickelkatalysatoren. Auch hier sind hohe Drücke von 100 bis 1000 bar erforderlich.

Aus EP-A 60 734 ist zwar ein Verfahren zur Herstellung von Pen25 tenestern durch Carbonylierung von Butadien in Gegenwart eines
Alkohols, eines Halogenwasserstoffs und eines Palladium-Katalysators bei niedrigeren Drücken um 150 bar bekannt. Nachteilig bei
diesem Verfahren ist der erforderliche hohe Überschuß an korrosiv
wirkendem Halogenwasserstoff (Molverhältnis Halogenwasserstoff zu
30 Palladium von 20 bis 100 zu 1).

Nach EP-A 284 170 und EP-A 271 145 können Pentenester durch Carbonylierung von Butadien in Gegenwart von Alkoholen mit Palladium-Verbindungen, Phosphinen und Säuren hergestellt werden. Dabei 35 entsteht der 3-Pentenester nicht in reiner Form, sondern im Gemisch mit seinen isomeren Verbindungen.

Ein anderer Weg zur Herstellung von β,γ-ungesättigten Estern wird in US 4 622 416 beschrieben. Durch Carbonylierung von Allylethern 40 werden unter Katalyse von Nickel-, Cobalt- oder Eisenhalogeniden die Ester erhalten. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die Bildung von Produktgemischen. Bei der Carbonylierung von 8-Methoxy-1,6-octadien entstehen neben 3,8-Nonadiensäuremethylestern noch drei cyclische Carbonsäureverbindungen. Zufriedenstellende 45 Selektivitäten (maximal 91 %) können erst bei einem Druck ab 170 bar und einer Temperatur von 150°C erreicht werden. Unter

diesen Bedingungen ist der Katalysatorverlust durch Bildung von flüchtigen Nickel-Verbindungen sehr groß.

Die EP-A 217 407 beschreibt die Carbonylierung von Allylethern 5 unter PdCl₂/CuCl₂-Katalyse zu ungesättigten Estern. Dabei werden der Reaktionsmischung zur extraktiven Abtrennung des Produktes große Mengen Tetrabutylammoniumchlorid (25 mol-% bezüglich Edukt) zugesetzt. Dieser Zusatz führt zu einer starken Abscheidung von metallischem Palladium.

10

Aus EP-A 514 288, EP-A 478 471 und EP-A 433 191 ist die doppelte Carbonylierung von 1,4-Butendiolen und 1,4-Dialkoxybutenen zu Dehydroadipinsäure(diestern) mit Palladium-Verbindungen und Chloriden wie Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder quartären Ammonium-oder Phosphoniumhalogeniden bekannt. Diese Verfahren erfordern einen großen Chlorid-Überschuß (typische Molverhältnisse Pd zu Chlorid von 1:17 bis 1:27) oder aber große PdCl₂-Mengen von etwa 20 mol-%, bezogen auf das Edukt.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von 3-Pentensäureestern mit einem möglichst geringen Anteil an isomeren 2- und 4-Pentensäureestern durch Carbonylierung von Alkoxybutenen in Gegenwart eines Katalysators auf Basis von Palladium unter milden Bedingungen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von 3-Pentensäureestern durch Carbonylierung von Alkoxybutenen in Gegenwart eines Katalysators und eines Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur und 30 erhöhtem Druck, gefunden, indem man mindestens ein C₁-C₁₀-Alkoxybuten, in dem die Alkoxygruppe in Allylstellung zur Doppelbindung steht, mit Kohlenstoffmonoxid bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 140°C und einem Kohlenstoffmonoxid-Partialdruck im Bereich von 3 bis 30 MPa in Gegenwart eines Katalysators auf der Basis 35 von Palladium umsetzt.

Des weiteren wurde ein homogenes Katalysatorsystem gefunden, bei dem keine Katalysatordesaktivierung durch Palladiumabscheidung auftritt, wenn man die Carbonylierung zusätzlich in Gegenwart von 40 quartären Ammonium- oder Phosphoniumsalzen oder speziellen Phosphinen durchführt.

Als Ausgangsstoffe im erfindungsgemäßen Verfahren setzt man mindestens ein C₁-C₁₀-Alkoxybuten, vorzugsweise ein C₁-C₄-Alkoxybu-45 ten, in dem die Alkoxygruppe in Allylstellung zur Doppelbindung steht, ein. Bevorzugt seien genannt 3-Methoxy-1-buten, 3-Ethoxy-1-buten, 3-n-Propoxy-1-buten, 3-n-Butoxy-1-buten,

trans-1-Methoxy-2-buten, trans-1-Ethoxy-2-buten, trans-1-n-Propoxy-2-buten, trans-1-n-Butoxy-2-buten, cis-1-Methoxy-2-buten, cis-1-Ethoxy-2-buten, cis-1-n-Propoxy-2-buten, cis-1-n-Butoxy-2-buten, sowie Mischungen davon, insbesondere eine Mischung aus 3-Methoxy-1-buten, trans-1-Methoxy-2-buten und cis-1-Methoxy-2-buten.

Die Ausgangsverbindungen können gemäß US 2,922,822 durch sauer katalysierte Alkoholaddition an Butadien hergestellt werden.

10

Als Katalysator setzt man erfindungsgemäß einen Katalysator auf der Basis von Palladium ein. Bevorzugt verwendet man Palladium-Verbindungen in den Oxidationsstufen 0, +1 oder +2, die als Palladiumsalze oder Palladiumkomplexe vorliegen können, insbesondere

15 PdCl₂, PdCl₂(Benzonitril)₂, PdCl₂(Acetonitril)₂, Pd(OAc)₂, Bis-allylchloropalladiumkomplexe und Dichlorodiphosphinpalladiumkomplexe. Entsprechende Verbindungen sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise aus Dictionary of Organometallic Compounds, Vol.2, 1984, Chapman and Hall, S. 1484-1544.

20

Üblicherweise liegt das Molverhältnis von Palladiumverbindung zu Alkoxybuten (oder der Summe der Mole der eingesetzten Alkoxybutenen) im Bereich von 0,1:1 bis 10:1, vorzugsweise von 0,5:1 bis 5:1.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Aktivität und/oder die Stabilität der Palladium-Katalysatoren durch Zusatz von Chloriden, Säuren, Stickstoff- oder Phosphor-haltigen Liganden (im folgenden insgesamt als Zusatzstoffe bezeichnet) erhöht werden.

30 Als Chloride verwendet man bevorzugt Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Übergangsmetall-, quartäre Ammonium- und Phosphoniumchloride wie

Lithium-, Natrium-, Kaliumchlorid, vorzugsweise Natriumchlorid, 35 Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Bariumdichlorid, vorzugsweise Calciumdichlorid, Kupferdichlorid, Silberchlorid, Goldtrichlorid, vorzugsweise Kupferdichlorid, sowie Verbindungen der allgemeinen Formel R¹R²R³R⁴NCl, R¹R²R³R⁴PCl oder (R⁵)₃N=P=N(R⁵)₃, wobei R¹ bis R⁴ gleich oder verschieden sind und für aliphatische Gruppen mit 1

- 40 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und/oder für gegebenenfalls substituierte Arylgruppen stehen, R⁵ eine Arylgruppe mit 6-10 Kohlenstoffatomen darstellt, die gegebenenfalls substituiert ist mit Alkylgruppen, Alkoxygruppen oder Alkoxycarbonylgruppen mit 1-4 C-Atomen oder mit Halogen, vorzugs-
- 45 weise verwendet man Tetrabutylammoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumchlorid und Bis-(triphenylphosphin)imimiumchlorid.

Bevorzugt setzt man als Säuren anorganische und organische Protonensäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Tetrafluorborsäure oder Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure oder Lewis-Säuren wie Bortrifluorid-Diethylether-Komplex und Aluminiumtrichlorid.

Bevorzugt setzt man als Phosphor-Verbindungen Phosphine ein mit der allgemeinen Formel R⁶R⁷R⁸P, wobei R⁶ bis R⁸ gleich oder verschieden sind und für aliphatische Gruppen mit 1 bis 10 Kohlen
10 stoffatomen, bevorzugt 4 bis 8 C-Atome, für gegebenenfalls substituierte Aryl- oder gegebenenfalls substituierte Heteroarylgruppen mit 6 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Phenyl-, Pyridyl- und
Pyrimidyl-Gruppen stehen. Als Beispiele seien Triphenylphosphin,
Tricyclohexylphosphin, Tris-(2-methoxyphenyl)-phosphin,

15 Tris-(3-methoxyphenyl)-phosphin, Tris-(4-methoxyphenyl)-phosphin

Als Phosphor-Verbindungen können auch mehrzähnige Chelatliganden wie Bis-(diphenylphosphino)-methan, 1,2-Bis(diphenylphos-

20 phino) -ethan, 1,3-Bis-(diphenylphosphino) -propan,
 1,4-Bis-(diphenylphosphino) -butan, 1,2-Bis-(diphenylphos phino) -ethan und Bis-(di-tert.-butylphosphino) -methan eingesetzt
 werden.

und 2-Diphenylphosphinopyridin genannt.

25 Im allgemeinen wählt man das Molverhältnis von Zusatzstoff zu Palladium im Bereich von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 4.

Erfindungsgemäß führt man die Carbonylierung bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 140, vorzugsweise von 80 bis 120°C, und 30 einem Kohlenstoffmonoxid-Partialdruck im Bereich von 3 bis 30, vorzugsweise von 5 bis 15 MPa, durch.

Des weiteren kann man die Carbonylierung diskontinuierlich oder kontinuierlich durchführen.

35

Ferner kann man die Carbonylierung in Gegenwart eines Lösungsmittels durchführen, wobei man in der Regel das Gewichtsverhältnis von Lösungsmittel zu Alkoxybuten(en) im Bereich von 0,5:1 bis 15:1, vorzugsweise von 2:1 bis 10:1 wählt.

40

Als Lösungsmittel setzt man ein

- aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Alkohole mit einem bis zehn C-Atomen, bevorzugt von einem bis vier C-Atomen, vorzugsweise setzt man solche Alkohole ROH ein, deren RO-Rest demjenigen des C₁-C₁₀-Alkoxy-Restes des

eingesetzten Alkoxybutens entspricht, bevorzugt Methanol, Ethanol, n-Propanol und n-Butanol;

- aliphatische oder aromatische Nitrile mit zwei bis zehn
 C-Atomen, vorzugsweise Benzonitril, Acetonitril, Propionsäurenitril;
- Harnstoffe mit fünf bis fünfzehn C-Atomen, vorzugsweise Tetramethylharnstoff, Dimethylethylenharnstoff, Dimethyl-propylenharnstoff,
 - Säureamide mit drei bis zehn C-Atomen, vorzugsweise
 Dimethylformamid, Dibutylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon;

15

- Carbaminsäureester mit vier bis dreizehn C-Atomen wie 3-Methyl-2-oxazolidinon;
- Kohlenwasserstoffe mit fünf bis zehn C-Atomen wie Benzol und Toluol;
 - Ether mit zwei bis sechzehn C-Atomen wie Methyl-tert.butylether, Diphenylether;

25 sowie Mischungen davon.

Die erfindungsgemäß herstellbaren 3-Pentensäureester sind wichtige Zwischenverbindungen zur Herstellung von beispielsweise Adipinsäure, Caprolactam und Caprolacton sowie deren Polymere und 30 Copolymere wie Polyamid-6 und Polyamid-66.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber Verfahren aus dem Stand der Technik sind, daß hohe Drücke, d.h. Drücke von mehr als 30 MPa vermieden werden können, daß hohe Ausbeuten er35 reicht werden, daß 3-Pentensäureester mit hoher Isomerenreinheit erhalten werden, daß man Isomerengemische von Alkoxybutenen einsetzen kann, daß das Verfahren auch kontinuierlich ausgeübt werden kann und daß der Katalysator ohne großen Aktivitätsverlust recyclisiert werden kann.

40

Beispiele

Bei allen Beispielen wurden die Ausbeuten gaschromatographisch ermittelt. Dabei konnte kein 4-Pentensäureester nachgewiesen wer-45 den. In den Beispielen 1 bis 19 entstanden weniger als 2 %

6

2-Pentensäureester, bezogen auf den jeweiligen 3-Pentensäureester.

Beispiel 1

5

Eine Mischung aus 61,48 mmol 3-Methoxy-1-buten, 48,72 mmol trans-1-Methoxy-2-buten, 5,8 mmol cis-1-Methoxy-2-buten, 5,6 mmol PdCl₂ und 45 g Methanol wurde in einem 300 ml Autoklaven bei Raumtemperatur mit 10 MPa Kohlenstoffmonoxid versetzt. Anschlie10 Bend wurde auf 80°C aufgeheizt und 5 h bei dieser Temperatur und dem sich eingestellten Eigendruck (12 MPa) gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck auf Atmosphärendruck gebracht. Die Ausbeute an 3-Pentensäuremethylester betrug 60%.

15 Beispiele 2 bis 4

Eine Mischung aus 53,0 mmol 3-Methoxy-1-buten, 42,0 mmol trans-1-Methoxy-2-buten, 5,0 mmol cis-1-Methoxy-2-buten, 2,5 mmol PdCl₂ und 40 g eines Lösungsmittels (siehe Tabelle 1) wurde in 20 einem 300 ml Autoklaven bei Raumtemperatur mit 5 MPa Kohlenstoff-monoxid versetzt. Anschließend wurde aufgeheizt (Temperatur siehe Tabelle 1) und 5 h bei dieser Temperatur und einem Druck von 10 MPa gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck auf Atmosphärendruck gebracht. Die Ausbeute an 3-Penten-25 säuremethylester ist ebenfalls Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

30	Beispiel	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Ausbeute [%]
	2	Dimethylpropylenharnstoff	80	57
	3	Benzonitril	100	61
	4	MeOH/Benzonitril (1:1)	100	61

35

Beispiele 5 bis 18

Eine Mischung aus 53,0 mmol 3-Methoxy-1-buten, 42,0 mmol trans-1-Methoxy-2-buten, 5,0 mmol cis-1-Methoxy-2-buten, 2,5 mmol PdCl₂, 2,5 bis 10 mmol eines Zusatzstoffes (siehe Tabelle 2) und 40 g eines Lösungsmittels (siehe Tabelle 2) wurde in einem 300 ml Autoklaven bei Raumtemperatur mit 10 MPa Kohlenstoffmonoxid versetzt. Anschließend wurde auf 100°C aufgeheizt und 5 h bei dieser Temperatur und dem sich eingestellten Eigendruck (<13 MPa) gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck

WO 96/29300 PCT/EP96/01123

7

auf Atmosphärendruck gebracht. Die Ausbeute an 3-Pentensäuremethylester ist ebenfalls Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

5

i	Bsp.	Lösungsmittel	Zusatzstoff (Mol pro Mol Pd)	Aus- beute [%]
10	5	Benzonitril	CuCl ₂ (1)	75
10	6	"	AlCl ₃ (1)	72
	7	"	Bu ₄ PCl (2)	39
	8	"	Bu4NC1 (1)	60
	9	"	Ph ₂ PPy, MSS (1/1)	74
15	10	"	Ph ₂ PPy, MSS (4/4)	56
	11	NMP	Bu ₄ NCl (1)	71
	12	"	P(O-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₃ (1)	77
[13	"	Ph ₂ PPy, p-TosOH (4/4)	63
20	14	3-Methyl-2-oxazolidinon	Ph ₂ PPy, MSS (4/4)	58
	15	"	Bu ₄ NCl (1)	73
Í	16	Tetramethylharnstoff	Ph ₂ PPy, MSS (4/4)	58
	17	Dimethylpropylenharnstoff	Ph ₂ PPy, MSS (4/4)	57
25	18	Dimethylacetamid	Bu ₄ NCl (1)	64

NMP = N-Methylpyrrolidon

Ph₂PPy = 2-Diphenylphosphinopyridin

MSS = Methansulfonsäure

30

Beispiel 19

Eine Mischung aus 26,5 mmol 3-Methoxy-1-buten, 21 mmol trans-1-Methoxy-2-buten, 2,5 mmol cis-1-Methoxy-2-buten, 2,5 mmol 35 Pd(OAc)₂, 5 mmol 1,4-Bis-(diphenylphosphino)-butan und 50 g Toluol wurde in einem 300 ml Autoklaven bei Raumtemperatur mit 10 MPa Kohlenstoffmonoxid versetzt. Anschließend wurde auf 110°C aufgeheizt und 20 h bei dieser Temperatur und dem sich eingestellten Eigendruck (11 MPa) gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck auf Atmosphärendruck gebracht. Die Ausbeute an 3-Pentensäuremethylester betrug 35 %.

8

Beispiel 20

In einem Autoklav (Volumen 94 ml) mit Magnetrührer, der in einem Ölbad auf 100°C thermostatisiert war, wurden kontinuierlich 5,25 g/h einer Lösung der Zusammensetzung 48,0 Gew.-% Methoxybuten-Isomerengemisch (Molverhältnis 3-Methoxy-1-buten: trans-1-Methoxy-2-buten: cis-1-Methoxy-2-buten: 49:45:6) in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und 11,9 g/h Katalysatorlösung der Zusammensetzung 2,20 Gew.-% PdCl₂ und 7,36 Gew.-% Bu₄NCl-Hydrat in NMP sowie 6 l/h gasförmiges CO zugeführt. Der Druck wurde bei 100 bar konstant gehalten. Über ein Regelventil wurden kontinuierlich 21,0 g/h flüssiger Austrag entnommen. Die Ausbeute an 3-Pentensäuremethylester betrug 73,6 % bei einem Umsatz von 85,5 %. Es bildete sich 2-Pentensäuremethylester in einer Ausbeute von 15 5,1 %. Im Autoklaven war keine Pd-Abscheidung sichtbar. Im flüssigen Reaktionsaustrag konnten 99 Gew.-% des eingesetzten Palladiums in gelöster Form nachgewiesen werden.

Beispiel 21

20

Der Versuch aus Beispiel 19 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß 9,10 g/h einer Lösung der Zusammensetzung 48,8 Gew.-% Methoxybuten-Isomerengemisch (Molverhältnis 3-Methoxy-1-buten: trans- 1-Methoxy-2-buten: cis-1-Methoxy-2-buten = 45:50:5) in NMP und 20,6 g/h Katalysatorlösung der Zusammensetzung 2,20 Gew.-% PdCl₂ und 7,36 Gew.-% Bu₄NCl-Hydrat in NMP eingesetzt wurden. Die Ausbeute an 3-Pentensäuremethylester beträgt 69,4 % bei einem Umsatz von 78,9 %. Es bildete sich 2-Pentensäuremethylester in einer Ausbeute von 3,4 %. Im Autoklaven war keine Pd-Abscheidung sichtbar. Im flüssigen Reaktionsaustrag konnte das eingesetzte Palladium quantitativ in gelöster Form wiedergefunden werden.

Das Produkt und nicht umgesetztes Edukt wurden durch Sambayde35 stillation (100°C, 30 mbar) abgetrennt und der den Katalysator
enthaltende Destillationsrückstand anstelle einer frischen
Katalysatorlösung erneut eingesetzt. Nach dreimaliger Recyclisierung der Katalysatorlösung in der eben beschriebenen Art wurde
eine Ausbeute an 3-Pentensäuremethylester von 69,0 % und eine
40 Ausbeute an 2-Pentensäuremethylester von 3,4 % bei einem Umsatz
von 77,9 % erzielt.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von 3-Pentensäureestern durch Carbonylierung von Alkoxybutenen in Gegenwart eines Katalysators und eines Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein C1-C10-Alkoxybuten, in dem die Alkoxygruppe in Allylstellung zur Doppelbindung steht, mit Kohlenstoffmonoxid bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 140°C und einem Kohlenstoffmonoxid-Partialdruck im Bereich von 3 bis 30 MPa in Gegenwart eines Katalysators auf der Basis von Palladium umsetzt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
 eine Mischung aus trans-1-Methoxy-2-buten und cis-1-Methoxy-2-buten einsetzt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus 3-Methoxy-1-buten, trans-1-Methoxy-2-buten und cis-1-Methoxy-2-buten einsetzt.
 - 4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbonylierung zusätzlich in Gegenwart von Chloriden, Säuren, Stickstoff- oder Phosphor-haltigen Liganden durchführt.

30

25

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte mal Application No PCT/EP 96/01123

		1 PC1	/EP 96/01123
A. CLAS	SIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C67/36 C07C69/33		
According	to International Patent Classification (IPC) or to both national classification	sufication and IPC	
	OS SEARCHED		
IPC 6	documentation searched (classification system followed by classific $C97C$	ation symbols)	
Document	ation searched other than minimum documentation to the extent the	u such documents are included in	the fields searched
Electronic	data base consulted during the international search (name of data b	ase and, where practical, search t	erms used)
C. DOCUI	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	US,A,5 495 041 (SIELCKEN OTTO E February 1996 see column 2, line 1 - line 40 see column 5, line 25 - line 62 see column 6, line 37 - line 41	ET AL) 27	1-4
Y	EP,A,0 217 407 (NAT DISTILLERS C 8 April 1987 cited in the application see column 3, line 46; example 1	·	1-4
Y	US,A,5 166 421 (BRUNER JR HAROLD November 1992 see column 2, line 44 - line 46;	-	1-4
A	EP,A,0 514 288 (RHONE POULENC CH November 1992 cited in the application	IMIE) 19 -/	1-4
X Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members	are listed in annex.
'A' docume consider 'E' earlier of filing d 'L' docume which is citation 'O' docume other in 'P' docume later th	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another in or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cited to understand the prin invention "X" document of particular rele- cannot be considered novel involve an inventive step wi "Y" document of particular rele- cannot be considered to inv document is combined with	conflict with the application but scriple or theory underlying the vance; the claimed invention or cannot be considered to hen the document is taken alone vance; the claimed invention valve an inventive step when the ione or more other such docuting obvious to a person skilled time patent family
26	9 June 1996		g 9, 07. 96
Name and m	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Janus, S	

1

Form PCT/ISA/218 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intr cal Application No PCT/EP 96/91123

	PC1/EP 96/81123		
	citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
ategory *	Citation of accument, with innication, where appropriate, of the relevant passages		
4	EP,A,O 478 471 (RHONE POULENC CHIMIE) 1 April 1992 cited in the application	1-4	
• ••			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

inte nal Application No
PCT/EP 96/01123

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-5495041	27-02-96	NONE		
EP-A-0217407	08-04-87	US-A-	5004568	02-04-91
		US-A-	4767574	30-08-88
		CA-A-	1280120	12-02-91
		JP-A-	62111946	22-05-87
US-A-5166421	24-11-92	WO-A-	9216476	01-10-92
EP-A-0514288	19-11-92	FR-A-	2676438	20-11-92
		CA-A-	2068676	18-11-92
		CN-A-	1066840	09-12-92
		DE-D-	69201818	04-05-95
		DE-T-	69201818	02-11-95
		ES-T-	2070614	01-06-95
		· JP-A-	7206758	08-08-95
,		KR-B-	9511109	28-09-95
		US-A-	5312969	17-05-94
EP-A-0478471	01-04-92	FR-A-	2667064	27-03-92
		CA-A-	2052065	25- 03-92
		DE-D-	69102116	30-06-94
		DE-T-	69102116	10-11-94
		ES-T-	2053303	16-07-94
		JP-A-	4297442	21-10-92
		JP-B-	6062504	17-08-94
		US-A-	5198573	30-03-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intr males Aktenzeichen
PCT/EP 96/01123

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES 1PK 6 C07C67/36 C07C69/33

Nach der Internationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegniss)

C.	ALS	WESENTLICH	ANGESEHENE	UNTERLAGEN

Kategorie'	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowat erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	US,A,5 495 041 (SIELCKEN OTTO E ET AL) 27.Februar 1996 siehe Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 40	1-4
	siehe Spalte 5, Zeile 25 - Zeile 62 siehe Spalte 6, Zeile 37 - Zeile 41	
Y	EP,A,O 217 407 (NAT DISTILLERS CHEM CORP) 8.April 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 3, Zeile 46; Beispiel 1	1-4
Y	US,A,5 166 421 (BRUNER JR HAROLD S) 24.November 1992 siehe Spalte 2, Zeile 44 - Zeile 46; Anspruch 2	1-4
	-/	
		<u> </u>

X	Weitere Verö	ffentlichun g a	n sand der	Fortsetzu	ng von Feld C z	ນ
						-

X Siehe Anhang Patentiamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L.* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbenicht genannten Veröffentlichung belegt werden -y soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mundliche Offenbarung,
- cine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

 P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
 dem beansprüchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Priontätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verstandnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Täugkeit berühend betrachtet werden
- 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20.Juni 1996

1

0 9, 07, 96 Bevollmächtigter Bediensteter

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europaisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijwijk Td. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+ 31-70) 340-3016

Janus, S

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte nales Aktenzeichen
PCT/EP 96/01123

	PCT/EP 96/01123				
	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie'	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der im Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.			
A	EP,A,O 514 288 (RHONE POULENC CHIMIE) 19.November 1992 in der Anmeldung erwähnt	1-4			
A	EP,A,0 478 471 (RHONE POULENC CHIMIE) 1.April 1992 in der Anmeldung erwähnt	1-4			
-					

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nates Aktenzeichen
PCT/EP 96/01123

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied Patent		Datum der Veröffentlichung
US-A-5495041	27-02-96	KEINE		
EP-A-0217407	08-04-87	US-A- US-A- CA-A- JP-A-	5004568 4767574 1280120 62111946	02-04-91 30-08-88 12-02-91 22-05-87
US-A-5166421	24-11-92	WO-A-	9216476	01-10-92
EP-A-0514288	19-11-92	FR-A- CA-A- CN-A- DE-D- DE-T- ES-T- JP-A- KR-B- US-A-	2676438 2068676 1066840 69201818 69201818 2070614 7206758 9511109 5312969	20-11-92 18-11-92 09-12-92 04-05-95 02-11-95 01-06-95 08-08-95 28-09-95 17-05-94
EP-A-0478471	01-04-92	FR-A- CA-A- DE-D- DE-T- ES-T- JP-A- JP-B- US-A-	2667064 2052065 69102116 69102116 2053303 4297442 6062504 5198573	27-03-92 25-03-92 30-06-94 10-11-94 16-07-94 21-10-92 17-08-94 30-03-93

THIS PAGE BLANK (USPTO,